УДК 547.539.04

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ АРИЛИОДИДОВ С ПРОТОННЫМИ КИСЛОТАМИ

В.К. Чайковский, А.А. Функ, Н.С. Козлова, Т.С. Кец*

Томский политехнический университет
*Томский государственный педагогический университет
E-mail: clg@mail.ru

С использованием программы GAUSSIAN'98W проведены расчеты свободных энергии Гиббса, энтальпий активации и свободных энергии активации прямой и обратной реакций взаимодействия замещенных арилиодидов с минеральными кислотами. Осуществлена экспериментальная проверка полученных теоретических результатов. Показано, что HI проявляет сильное дезиодирующее действие только на соединения с повышенной π-электронной плотностью. HCl, H_3PO_4 и H_2SO_4 частично дезиодируют только 4-иоданилин.

Несмотря на немалое количество публикаций по процессам, сопровождающим превращения арилиодидов под действием протонных кислот, в этом разделе химии иодпроизводных остается еще много неясного. В литературных источниках приводятся весьма противоречивые сведения по поведению ароматических иодпроизводных в кислых средах. В первую очередь это относится к взаимодействию арилиодидов с иодистоводородной кислотой. Например, до сих пор классическим объяснением невозможности иодирования ароматических соединений молекулярным иодом является то, что иодистый водород, выделяющийся в процессе реакции, восстанавливает образующийся арилиодид [1–3]. Из чего следует, что возникающую при иодировании иодистоводородную кислоту, необходимо каким-либо образом удалять. Для этого используют окислители, которые могут переводить HI в соединения с электроположительным иодом, или такие вещества, как соли серебра, которые удаляют HI из реакционной среды в виде иодида серебра [4]. С другой стороны, по результатам исследований А. Кекуле, проведенным еще в XIX в., арилиодиды не восстанавливаются HI при кипячении с ее избытком в течение нескольких часов [5]. И, наконец, имеется мнение, что замещение иода в иодаренах в присутствии сильных кислот не что иное, как процесс электрофильного замещения иода на протон (протодезиодирование) [6, 7].

Для более глубокого понимания процессов иодирования и дезиодирования ароматических соединений нами были проведены термохимические расчеты прямой (дезиодирование) (1) и обратной (иодирование) (2) реакций взаимодействия 4-иоданилина (**1a**), иодбензола (**2a**) и 1-иод-4-нитробензола (**3a**) с HI, HCl, H_3PO_4 и H_2SO_4 полуэмпирическим (PM3) методом с использованием пакета программ GAUSSIAN'98W [8] и осуществлена экспериментальная проверка полученных результатов (схема 1).

Расчет свободных энергий Гиббса (ΔG), энтальпий и свободных энергий активации ($\Delta H^{\neq}$, $\Delta G^{\neq}$) реакций взаимодействия соединений **1a-3a** с HI показал, табл. 1, реакция (1), что относительно невысокая энергия переходного состояния и отрицательные значения ΔG реакции могут способствовать дезиодированию 4-иоданилина **1a**, но уже для иодбензола **2a** активационный барьер возрастает примерно в 1,3, а для иоднитроарена **3a** в 1,5 раза, что делает их дезиодирование затруднительным. О невозможности протекания процесса в обратном направлении (2), т. е. иодирования анилина, бензола и нитробензола молекулярным иодом, говорят бо́льшие активационные барьеры и положительные значения свободной энергии ΔG обратной реакции для всех трех аренов (табл. 2). При взаимодействии иодароматических соединений **1a–3a** с хлористоводородной, ортофосфорной и серной кислотами более вероятным становится протекание обратной реакции (2) и менее вероятным дезиодирование иодарена.

Где: R = NH_2 (**1а,б**), H (**2а,б**), NO_2 (**3а,б**); X = I^-, Cl^-, $H_2PO_4^-$, HSO_4^-

Схема 1

Для экспериментального подтверждения полученных результатов нами было исследовано поведение соединений **1a–3a** в уксуснокислых растворах иодистоводородной (57,5 %, 1,717 кг/м^3), хлористоводородной (34,0 %, 1,700 г/см^3), ортофосфорной (84,0 %, 1,834 г/см^3) и серной (95,0 %, 1,835 г/см^3) кислот.

Все протонные кислоты использовались с двукратным мольным избытком. Температура реакции, время и растворитель были выбраны для максимального приближения условий процесса к условиям реакции иодирования, которую чаще всего проводят в уксусной кислоте в интервале температур 25...120 °С. Реакционную массу кипятили с обратным холодильником в течение 5 ч.

Хромато-масс-спектрометрический (ХМС) анализ продуктов взаимодействия иодаренов с ио-

дистоводородной кислотой показал, что из трех исследуемых соединений значительному дезиодированию подвергся только 4-иоданилин **1а**. По результатам ХМС конверсия субстрата **1а** составила 84,03 %. Главными продуктами реакции оказались анилин (78,00 %) **(1б)** и ацетанилид (6,03 %) **(1в)**, табл. 3.

Таблица 1. *Свободные энергии Гиббса (ΔG), энтальпии (ΔH^≠) и свободные энергии активации (ΔG^≠) реакций дезиодирования при взаимодействии арилиодидов с протонными кислотами, реакция (1), кДж/моль*

R	H-X	$\Delta H^{\neq}$	$\Delta G^{\neq}$	ΔG
NH_2 H NO_2	H-I H-I H-I	337,98 436,48 516,30	356,07 453,00 531,60	−111,87 −112,19 −116,07
NH_2 H NO_2	H-Cl H-Cl H-Cl	600,53 699,03 778,85	615,89 712,82 791,42	47,38 47,07 43,18
NH_2 H NO_2	$H-H_2PO_4$ $H-H_2PO_4$ $H-H_2PO_4$	615,42 713,90 793,74	621,02 717,95 796,55	100,81 100,50 96,61
NH_2 H NO_2	$H-H_5O_4$ $H-HSO_4$ $H-HSO_4$	522,89 621,36 701,20	523,64 620,57 699,18	105,96 105,64 101,76

Таблица 2. *Свободные энергии Гиббса (ΔG), энтальпии (ΔH^≠) и свободные энергии активации (ΔG^≠) реакций иодирования реагентами I-X, реакция (2), кДж/моль*

R	I-X	$\Delta H^{\neq}$	$\Delta G^{\neq}$	ΔG
NH_2 H NO_2	I-I I-I I-I	444,39 543,50 626,85	467,90 565,19 647,67	111,87 112,19 116,07
NH_2 H NO_2	I-Cl I-Cl I-Cl	541,81 640,91 724,27	568,51 665,75 748,24	−47,38 −47,07 −43,18
NH_2 H NO_2	$I-H_2PO_4$ $I-H_2PO_4$ $I-H_2PO_4$	509,66 608,76 692,12	520,21 617,45 699,94	−100,81 −100,50 −96,61
NH_2 H NO_2	$I-OSO_3H$ $I-OSO_3H$ $I-OSO_3H$	415,86 514,96 598,32	417,68 514,93 597,42	−105,96 −105,64 −101,76

При нагревании ариламина **1а** с HCl или H_3PO_4 дезиодирование происходило в значительно меньшей степени. В смеси продуктов, по данным препаративной тонкослойной хроматографии, помимо исходного вещества **1а** (68...71 %) был обнаружен анилин **1б** (10...12 %) и ацетанилид **1в** (17...19 %), а в присутствии H_2SO_4 кроме указанных продуктов из реакционной смеси препаративно была выделена сульфаниловая кислота.

Иодбензол **2а** при взаимодействии с HI превратился в бензол **(2б)** только на 0,24 %, но 1-иод-4-нитробензол **3а**, вопреки теоретическим расчетам, подвергся большей общей конверсии (2,5 %) с образованием 4-иоданилина (**1а**), анилина (**1б**) и ацетанилида (**1в**).

NO_2, I **3а** → (HI, 115 °C; CH_3COOH) → NH_2, I **1а** + NH_2 **1б** + HN–C(O)–CH_3 **1в**

Мы предполагаем, что в нитроарене **3а** первоначально восстанавливалась нитрогруппа, а уже затем происходило дезиодирование образовавшегося ариламина **1а**. При замене иодистоводородной кислоты на хлористоводородную, серную или ортофосфорную, дезиодирование субстрата **3а** не фиксировалось.

Таблица 3. *Хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов взаимодействия иодароматических соединений с HI в уксусной кислоте (120 °C, 5 ч)*

Субстрат	Продукты реакции	Содержание в смеси, %	Данные масс-спектрометрии, *m/z* (I отн., %)
NH_2, I **1а**	Анилин	78,00	93(M+, 100), 39(12,5), 41(5), 52(7), 63(7), 66(41), 78(3)
	Ацетанилид	6,03	135(M+, 30), 43(17), 51(5), 66(16), 77(4), 93(100)
	4-Иоданилин	15,95	219 (M+, 100), 39(20), 65(60), 74(2), 92(59), 109(7)
I **2а**	Бензол	0,24	78(M+, 100), 15(2), 26(4), 28(3), 37(4), 39(12), 49(4), 51(23), 61(1), 63(5), 74(6), 76(6)
	Иодбензол	99,76	204(M+, 75), 27(3), 38(3), 51(28), 77(100), 127(8)
NO_2, I **3а**	Анилин	0,84	93(M+, 100), 39(12), 46(8), 52(5), 63(5), 66(41), 77(2), 105(5), 120(1)
	Ацетанилид	0,19	135(M+, 23), 43(22), 66(18), 77(5), 93(100)
	4-Иоданилин	1,47	219 (M+, 100), 39(24), 52(9), 65(75), 74(2), 92(97), 109(12), 127(9)
	1-Иод-4-нитробензол	97,5	249(M+, 100), 30(7), 50(37), 76(83), 92(24), 127(5), 191(6), 203(50), 219(7)

Аннелированный полициклический углеводород – антрацен **(4б)**, несмотря на его высокую реакционную способность в реакциях электрофильного замещения, образует 9-иодантрацен **(4а)** с большим трудом [9]. Действием хлорида иода полицикл **4а** не иодируется, но хлорируется [10, 11], а при действии реагентов гипоиодитного характера преимущественно образует антрахинон [7].

Проведенные нами термохимические расчеты, конечно же, не дали в полной мере ответы на все вопросы, касающиеся антрацена и его галогенпроизводных, однако они показали, что иодарен **4а** в

4a + H-X ⇌ ⇌ 4б + I-X

Где: X = I^-, Cl^-, HSO_4^-

Схема 2

кислых средах более лабилен, чем иоданилин **1a**, особенно под действием HI (**Схема 2**, табл. 3, 4).

Таблица 4. *Свободные энергии Гиббса (ΔG), энтальпии ($\Delta H^{\neq}$) и свободные энергии активации ($\Delta G^{\neq}$) реакций дезиодирования 9-иодантрацена под действием протонных кислот, кДж/моль*

	H-X	$\Delta H^{\neq}$	$\Delta G^{\neq}$	ΔG
4a	H-I	311,58	330,08	–148,88
	H-Cl	574,13	589,91	10,37
	$H\text{-}HSO_4$	496,48	497,66	68,95

Таблица 5. *Свободные энергии Гиббса (ΔG), энтальпии ($\Delta H^{\neq}$) и свободные энергии активации ($\Delta G^{\neq}$) реакций иодирования антрацена реагентами I-X, кДж/моль*

	I-X	$\Delta H^{\neq}$	$\Delta G^{\neq}$	ΔG
4б	I-I	455,21	478,96	148,88
	I-Cl	552,62	579,54	–10,37
	$I\text{-}OSO_3H$	426,67	428,71	–68,95

И, действительно, на практике оказалось, что нагревание 9-иодантрацена **4a** с двукратным мольным избытком иодистоводородной кислоты в уксусной кислоте в течение 5 часов, привело к 100 % конверсии 9-иодантрацена в антрацен. Последний препаративно был выделен с выходом 95 %.

Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакции и чистотой полученных продуктов осуществлялся методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV-254. Пятна проявляли в УФ-свете. В качестве элюента для производных антрацена использовался гексан, для остальных исследуемых субстратов гексан : бензол (1:1). После проведения эксперимента, полученные смеси анализировали на хромато-масс-спектрометре HP 5972 (ЭУ, 70 эВ. Колонка RTX-5ms, длина 15 м).

Термохимические расчеты проводили с помощью пакета компьютерных программ GAUSSIAN'98W методом PM3.

Субстраты **1a** и **3a** марки «х.ч.» кристаллизовали дополнительно (по 2 раза). Иодбензол **2a** очищали перегонкой. 9-Иодантрацен получали иодированием антрацена тетраиодгликолурилом [9]. Иодистоводородную кислоту готовили по методике [12].

Взаимодействие иодаренов 1a-4a с иодистоводородной кислотой. В колбу емкостью 50 мл, снабженную обратным холодильником, загружали 10 ммоль иодарена **1a-3a**, 4,52 г (20 ммоль) HI и 20 мл AcOH (для 9-иодантрацена: 1 ммоль иодарена **4a**, 2 ммоля HI, 5 мл AcOH). Реакционную массу кипятили в течение 5 ч при 120 °C, затем охлаждали и разбавляли 40 мл холодной воды.

Подготовка образцов к анализу. 1. К смеси продуктов взаимодействия амина **1a** и нитроарена **3a** с HI добавляли раствор NaOH до слабощелочной реакции и сернистокислый натрий для удаления выделившегося иода. Продукты экстрагировали гексаном (3×30 мл), гексановый слой отделяли, ~80 % растворителя отгоняли. Полученную смесь веществ анализировали методом тонкослойной хроматографии и газовой ХМС.

2. К смеси продуктов взаимодействия иодбензола **2a** с HI добавляли раствор Na_2SO_3 для удаления выделившегося иода. Продукты экстрагировали гексаном (3×10 мл), гексановый слой отделяли, сушили $CaCl_2$ и анализировали ГХМС.

Выделение и очистка антрацена (4б). После взаимодействия 9-иодантрацена **4a** с HI смесь разбавляли водой, добавляли раствор Na_2SO_3. Продукт экстрагировали дихлорметаном (3×20 мл), экстракт сушили $CaCl_2$. Растворитель отгоняли. Антрацен очищали на колонке с SiO_2 (элюент гексан). Выход полицикла **4б** 0,169 г (95 %). Т. пл. 215...216 °C.

***Взаимодействие иодаренов 1a-3a с* HCl, H_3PO_4, H_2SO_4.** В колбу емкостью 50 мл, снабженную обратным холодильником, загружали 10 ммоль иодарена **1a-3a**, (20 ммоль) кислоты и 20 мл AcOH. Реакционную массу кипятили в течение 5 ч при температуре ~120 °C. Охлаждали, разбавляли 40 мл холодной воды и экстрагировали CH_2Cl_2. Экстракт сушили, растворитель отгоняли. Продукты разделяли методом препаративной тонкослойной хроматографии (SiO_2, гексан : бензол – 1:1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии, издание 2-е. – М.: Химия, 1974. – Кн. 2. – С. 48.
2. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. – М.: Химия, 1979. – С. 289.
3. Химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2. – С. 497.
4. Меркушев Е.Б. Успехи в синтезе иодароматических соединений // Успехи химии. – 1984. – Т. 53. – Вып. 4. – С. 583–594.
5. Kekule A. Untersuchungen über aromatische Verbindungen // Annalen der Chemie und Pharmacie. – 1866. – Bd.137. – S. 129.
6. Филимонов В.Д., Краснокутская Е.А., Лесина Ю.А. Генерирование электрофильного иода из хлорида иода в нейтральных средах. Иодирование и протодеиодирование карбазола // Журнал органической химии. – 2003. – Т. 39. – Вып. 6. – С. 924–927.
7. Бартошевич Р., Мечниковска-Столярчик В., Опшондек Б. Методы восстановления органических соединений. – М.: Иностранная литература, 1960. – С. 76.
8. GAUSSIAN 98W. User's Reference. Ed. E. Fritsch, M.J. Fritsch. – Pittsburgh: Gaussian Inc., 1998. – 280 p.
9. Чайковский В.К., Филимонов В.Д., Яговкин А.Ю., Огородников В.Д. 2,4,6,8-Тетраиод-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион как универсальный и мягкий реагент для иодирования ароматических соединений // Известия РАН. Сер. хим. – 2001. – Т. 50. – № 12. – С. 2302–2306.
10. Turner D.E., O'Malley R.F., Sardella D.J., Dennis J.S., Lucio S.B., Pushkar K. The reaction of iodine monochloride with polycyclic aromatic compounds: polar and electron transfer pathways // J. Org. Chem. – 1994. – V. 59. – № 23. – P. 7335–7340.
11. Чайковский В.К., Филимонов В.Д. Иодирование и хлорирование ароматических полициклических углеводородов хлористым иодом в водных растворах серной кислоты // Журнал органической химии. – 2001. – Т. 37. – Вып. 8. – С. 1189–1192.
12. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические реактивы. – М.: Химия, 1974. – С. 169.

Поступила 27.10.2006 г.